

26. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

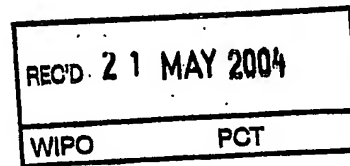
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 2 4 2 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 1 2 4 2 5]

出 願 人 株式会社ピーアイ技術研究所
Applicant(s):

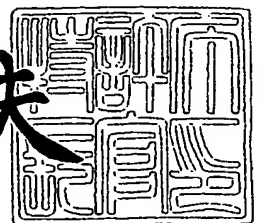


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 7 3 2 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 03839

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 79/08

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町 1 2 - 5 株式会社ピーアイ技術研究所内

【氏名】 板谷 博

【特許出願人】

【識別番号】 397025417

【氏名又は名称】 株式会社ピーアイ技術研究所

【代理人】

【識別番号】 100088546

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷川 英次郎

【電話番号】 03(3238)9182

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053235

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 超低誘電率架橋ポリイミド、それを含む組成物及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを、触媒の存在下、重縮合させることにより製造された、誘電率が2.7以下の架橋ポリイミド。

【請求項2】 前記テトラアミンが芳香族テトラアミンである請求項1記載のポリイミド。

【請求項3】 前記芳香族テトラアミンが、ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-1,4-ピペラジン、ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス-(3,5-ジアミノフェニル)-2,2'-ジオキサゾール-4,4'-ジフェニルスルホン、ビス(3,5-ジアミノフェニル)-2,2'-ジオキサゾール-4,4'-ビフェニル及び2,7-ジアミノ-9,9'-(ビス-4-アミノフェニル)フルオレン、ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-1,4-ジアミノベンゼンから成る群から選ばれる少なくとも一種である請求項2記載のポリイミド。

【請求項4】 ジアミン成分の一部として、ジアミノシロキサンを含む請求項1ないし3のいずれか1項に記載のポリイミド。

【請求項5】 テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンとを、触媒の存在下、縮合させることによりポリイミドオリゴマーを生成させ、次いで、テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを反応させることを含む、逐次反応により製造された請求項1ないし4のいずれか1項に記載のポリイミド。

【請求項6】 1モルの前記テトラアミンに対して反応させる、テトラカルボン酸ジ無水物のモル数と、芳香族ジアミンのモル数に2モルの差を設けて製造された請求項5記載のポリイミド。

【請求項7】 1モルの前記テトラアミンに対し、4モルの前記テトラカルボン酸ジ無水物と4モルの前記芳香族ジアミンとを重縮合させてポリイミドオリゴマーとし、ついで4モルのテトラカルボン酸ジ無水物と2モルの芳香族ジアミ

ンとを反応させることを含む方法により製造された請求項 6 記載のポリイミド。

【請求項 8】 1 モルの前記テトラアミンに対し、8 モルの前記テトラカルボン酸ジ無水物と 4 モルの前記ジアミンとを、重縮合させてポリイミドオリゴマーとし、ついで 2 モルのテトラカルボン酸ジ無水物と 4 モルの芳香族ジアミンとを反応させることを含む方法により製造された請求項 6 記載のポリイミド。

【請求項 9】 ポリスチレン換算重量平均分子量が 1 万 5 千ないし 30 万である請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のポリイミド。

【請求項 10】 誘電率が 1.9~2.2 である請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載のポリイミド。

【請求項 11】 テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンとを、トルエン又はキシレンを含有する極性溶媒中で触媒の存在下、加熱して縮合させることを含む、請求項 1 記載の架橋ポリイミドを含む組成物の製造方法。

【請求項 12】 前記テトラアミンが芳香族テトラアミンである請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】 前記芳香族テトラアミンが、ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-1,4-ピペラジン、ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス-(3,5-ジアミノフェニル)-2,2'-ジオキサゾール-4,4'-ジフェニルスルホン、ビス(3,5-ジアミノフェニル)-2,2'-ジオキサゾール-4,4'-ビフェニル及び 2,7-ジアミノ-9,9'-(ビス-4-アミノフェニル)フルオレン、ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-1,4-ジアミノベンゼンから成る群から選ばれる少なくとも一種である請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】 ジアミン成分の一部として、ジアミノシロキサンを含む請求項 11 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】 前記触媒が、シュウ酸、マロン酸、ギ酸及びピルビン酸から成る群より選ばれる酸と塩基、又はラクトンと塩基の二成分系触媒である請求項 11 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】 前記触媒が、シュウ酸と塩基、又はラクトンと塩基の二成分系触媒である請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】 前記ニ成分系触媒の存在下で、160～200℃に加熱して直接イミド化する請求項 15 記載の方法。

【請求項 18】 テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンとを、触媒の存在下、縮合させることによりポリイミドオリゴマーを生成させ、次いで、テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを反応させることを含む、逐次反応による請求項 11 ないし 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】 1 モルの前記テトラアミンに対して反応させる、テトラカルボン酸ジ無水物のモル数と、芳香族ジアミンのモル数に 2 モルの差を設けて製造された請求項 17 記載の方法。

【請求項 20】 1 モルの前記テトラアミンに対し、4 モルの前記テトラカルボン酸ジ無水物と 4 モルの前記芳香族ジアミンとを重縮合させてポリイミドオリゴマーとし、ついで 4 モルのテトラカルボン酸ジ無水物と 2 モルの芳香族ジアミンとを反応させることを含む請求項 18 記載の方法。

【請求項 21】 1 モルの前記テトラアミンに対し、8 モルの前記テトラカルボン酸ジ無水物と 4 モルの前記ジアミンとを、重縮合させてポリイミドオリゴマーとし、ついで 2 モルのテトラカルボン酸ジ無水物と 4 モルの芳香族ジアミンとを反応させることを含む請求項 18 記載の方法。

【請求項 22】 請求項 11 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の方法により製造したポリイミド組成物に、さらにテトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンとを加えて混合し重縮合させることを含む架橋ポリイミド組成物の製造方法。

【請求項 23】 請求項 11 記載の方法においてテトラアミンを含まない方法により製造された線状ポリイミド組成物中において、請求項 11 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の方法を行うことを含む、架橋ポリイミド組成物の製造方法。

【請求項 24】 請求項 11 ないし 22 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された架橋ポリイミド組成物。

【請求項 25】 組成物中の架橋ポリイミドのスチレン換算重量平均分子量が 1 万 5 千ないし 30 万である請求項 23 記載のポリイミド組成物。

【請求項 26】 請求項 11 記載の方法においてテトラアミンを含まない方法により製造された線状ポリイミドをさらに含み、室温で溶液状である請求項 23 又は 24 記載の架橋ポリイミド組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超低誘電率架橋ポリイミド、それを含む組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

集積回路はその微細な加工技術の進歩によって高集積化、多機能化、高密度化され、飛躍的な高性能化の一途をたどっている。その結果、回路抵抗や配線間のコンデンサー容量が増大し、消費電力が増大するだけでなく、遅延時間が増大し、デバイスの信号スピードが低下する大きな原因となっている。その解決策の一つとして、配線周辺を低誘電率の層間絶縁膜で被うことによって、寄生容量を下げ、デバイスの高速化に対応することができる。層間絶縁膜は 2001 年には $0.25\mu\text{m}$ 幅となり、更に $0.18\mu\text{m}$ の幅の層間絶縁膜となる。この際、低誘電率の膜が要求されている。ポリイミドは耐熱性、電気絶縁性、機械強度がすぐれているが、従来のポリイミドの誘電率は $3.5 \sim 3.0$ である。低誘電率化のためにフッ素原子の導入や微細な空気孔を導入し、又はフラーレン系の多孔質材料を導入する方法も試みられているが、ポリイミドの品質の劣化となるためポリイミド膜自身による低誘電率化が求められている。

【0003】

一方、線状高分子と分子構造が大きく異なったデンドリマー(dendrimers)、デンドロン(dendrons)、多分岐ポリマー(hyperbranched polymers)が合成され、機能と構造の両面から注目を集めている(非特許文献 1)。デンドリマーは規則的樹木状の多分岐構造をもつ高分子であって、化学構造、分子量、分子形状、分子の大きさが厳密に制御される。デンドリマーとしてのポリイミドの報告例は少ないが、 AB_2 型及び A_2B 型の多分岐ポリイミドの報告がある(非特許文献 2、非特許文献 3、非特許文献 4、非特許文

献5)。いずれも、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸を合成し、ついで高温処理(300℃)、化学処理(無水酢酸とピリジンに浸漬)によってイミド化する二段階反応を用いる。多分岐ポリイミドとして、トリアミン(tris-4-aminophenyl) amineと酸ジ無水物を用いて、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸を生成し、ついで加熱処理又は化学処理によってHyperbranched Polyimidesを合成した(非特許文献6)。また、多分岐ポリマーは dendrimer と類似の性質を示し、低粘性、高溶解性、非結晶性、多官能性の特徴を示す(非特許文献6、非特許文献7)。

【0004】

【非特許文献1】 「 dendrimer の科学と機能」 (岡田鉦彦編) アイピーシー (東京) 2000年

【非特許文献2】 Macromolecules (2000) 33, 1114

【非特許文献3】 Macromolecules (2000) 33, 6937

【非特許文献4】 Macromolecules (2001) 34, 3910

【非特許文献5】 Macromolecules (2002) 35, 5372)

【非特許文献6】 Macromolecules (2000) 33, 4639

【非特許文献7】 Macromolecules (2002) 35, 3732

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性に優れたポリイミドの性質を維持し、さらに、誘電率が公知のポリイミドよりも低い、新規なポリイミド、それを含む組成物及びその製造方法を提供することである。

【0006】

本願発明者は、鋭意研究の結果、本願発明者らが先に発明した、トルエン又はキシレンを含む溶媒中において、触媒を用いた、テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンから直接ポリイミドを形成するポリイミドの製造方法において、テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンとの反応にテトラアミンを共存させることにより、ポリイミドに架橋構造及び環化構造が付与され、公知の線状ポリイミドと同様に、耐熱性、絶縁性、機械特性にすぐれると同時に、それよりも更に誘電率が低いポリイミドを得ることができることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明は、テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを、触媒の存在下、重縮合させることにより製造された、誘電率が2.7以下の架橋ポリイミドを提供する。また、本発明は、テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンとを、トルエン又はキシレンを含有する極性溶媒中で触媒の存在下、加熱して縮合させることを含む、上記本発明の架橋ポリイミドを含む組成物の製造方法を提供する。さらに、本発明は、上記本発明の方法により製造された架橋ポリイミド組成物を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】

上記の通り、本発明の架橋ポリイミドは、テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを重縮合させることにより製造される。テトラアミンをアミン成分の一部として用いることにより、架橋構造が生成し、また、それによって大環化構造が生じる（これについては後で詳述する）。そして、この架橋・大環化構造によって、これまでに考えられなかった低誘電率のポリイミドが得られる。

【0009】

本発明のポリイミドの誘電率は、2.7以下、好ましくは2.2以下である。誘電率の下限は、特に限定しないが、約1.9のものが得られている。したがって、本発明の誘電率の範囲は、通常、約1.9～2.7、好ましくは約1.9～2.2である。誘電率の測定は、下記実施例に具体的に記載するような常法により行うことができる。すなわち、市販のLCRメーターを用い、その取り扱い説明書に記載された常法に

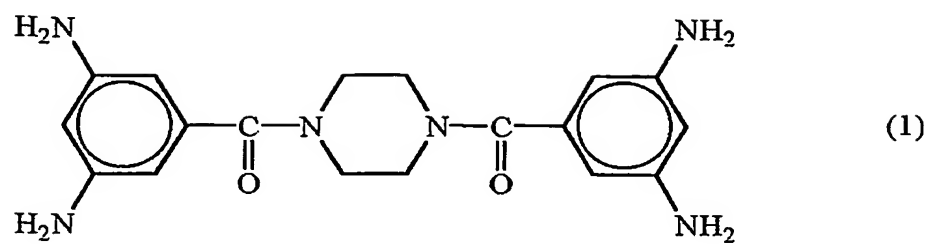
より行うことができる。下記実施例では、周波数1000 KHz及び周波数3000 KHzにおける誘電率を測定しており、両者の測定結果はほぼ一致しているが、1000 KHz及び3000 KHzの周波数のいずれかで測定した誘電率が2.7以下であれば、本発明における誘電率についての要件を満足するものと解釈する。

【0010】

本発明のポリイミドの製造に用いられるテトラアミンは、テトラアミンであれば架橋構造及び大環化構造（後述）を形成することができるので何ら限定されないが、本発明の効果をより優れたものとする観点から、芳香族テトラアミン、特に1個ないし3個のベンゼン環を含むテトラアミンが好ましく、特に、2個のベンゼン環を含むテトラアミンが好ましい。また、基本骨格に対して、4つのアミノ基が左右及び上下対称（化学式に記載した場合に、いずれかの方向から見て左右及び上下対称になる）に付いているテトラアミン（以下、「H型テトラアミン」ということがある）が好ましく、下記構造式(1)で示されるビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-1,4-ピペラジン（以下、「BDP」と呼ぶことがある）が最も好ましい。なお、BDPは、下記合成例に具体的に記載するように、N-メチルピロリドン(NMP)中で、3,5-ジアミノ安息香酸とピペラジンとを反応させる公知の方法により製造することができる。BDPの他に好ましいテトラアミンの例として、下記構造式(2)で示されるビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、下記構造式(3)で示されるビス(3,5-ジアミノフェニル)-2,2'-ジオキサゾール-4,4'-ジフェニルスルホン、下記構造式(4)で示されるビス(3,5-ジアミノフェニル)-2,2'-ジオキサゾール-4,4'-ビフェニル、下記構造式(5)で示されるビス(9,9'-4-アミノフェニル)-2,7-ジアミノフルオレン及び下記構造式(6)で示されるビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-1,4-ジアミノベンゼンを挙げることができる。これらのテトラアミンの製造方法自体も公知であり、下記合成例に具体的に記載されている。

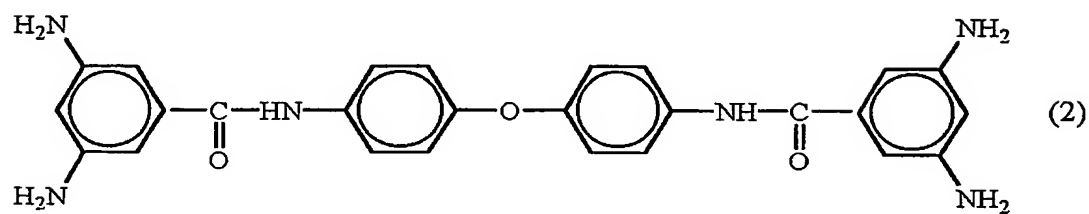
【0011】

【化1】



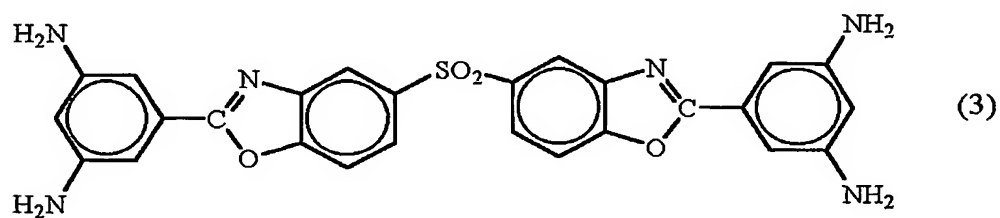
【0012】

【化2】



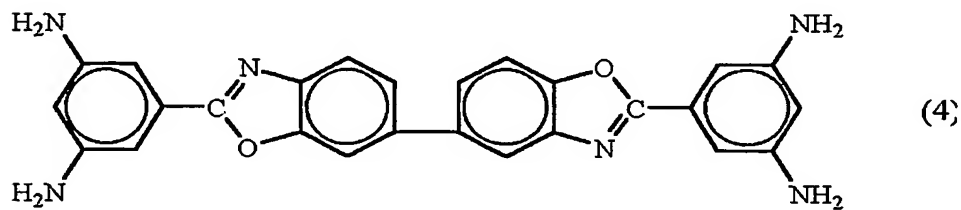
【0013】

【化3】



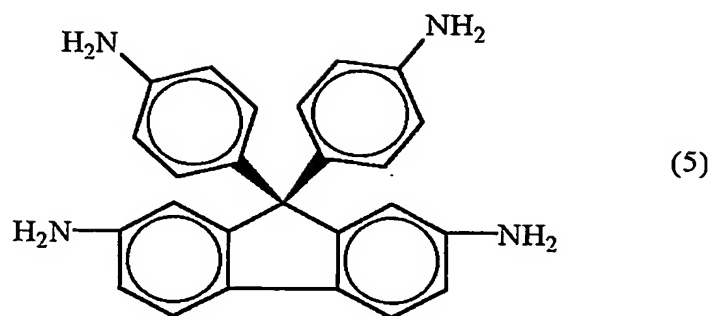
【0014】

【化4】



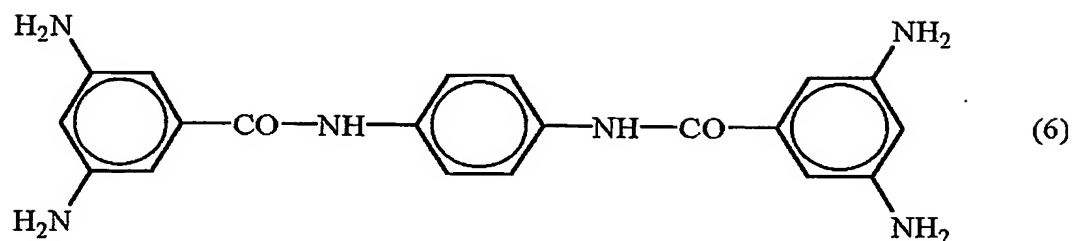
【0015】

【化5】



【0016】

【化6】



【0017】

なお、テトラアミンは、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

【0018】

本発明のポリイミドの製造に用いられるテトラカルボン酸ジ無水物は、特に限定されるものではなく、公知のポリイミドの製造に用いられているいずれのテトラカルボン酸ジ無水物であってもよい。好ましい例として、ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、ピロメリット酸ジ無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ビス（ジカルボキシフェニル）プロパンニ無水物、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビス(1,2-ベンゼンジカルボン酸ジ無水物、ビス（カルボキシフェニル）スルホンニ無水物、ビス（ジカルボキシフェニル）エーテルニ無水物、チオフェンテトラカルボン酸ジ無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物等の芳香族酸ジ無水物等をあげることができる。テトラカルボン酸ジ無水物は、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

。

【0019】

本発明のポリイミドの製造に用いられる芳香族ジアミンは、特に限定されるも

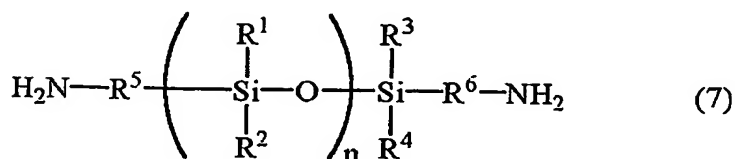
のではなく、公知のポリイミドの製造に用いられているいずれの芳香族ジアミンであってもよい。好ましい例として、1,4-ベンゼンジアミン、1,3-ベンゼンジアミン、2,4-ジアミノ-3,3'-ジメチル-1,1'-ビフェニル、4,4'-アミノ-3,3'-ジメトキシ-1,1'-ビフェニル、4,4'-メチレンビス(ベンゼンアミン)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(以後m-DADEという)、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチリジン-4,4'-ビス(ベンゼンアミン)、3,5-ジアミノ安息香酸、2,6-ジアミノピリジン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、2,2-ビス(4(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、ビス(4(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(m-TPEという)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDAという)が用いられる。芳香族ジアミンは、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

【0020】

更に、ジアミノシロキサンも使用することができる。「ジアミノシロキサン」は、ポリイミドの主鎖を構成する部分が、シロキサン構造から成るジアミンを意味する。シロキサン構造のケイ素原子の数は、1~50程度が好ましい。シロキサン構造中の各ケイ素原子は、1又は2個の低級(C₁-C₆)アルキル基及び/又は低級(C₁-C₆)アルコキシ基で置換されていてもよい。好ましい例として、下記一般式(7)で示すものを挙げることができる。

【0021】

【化7】



(ただし、式中、R¹、R²、R³及びR⁴は、互いに独立に、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基、R⁵及びR⁶は、互いに独立に

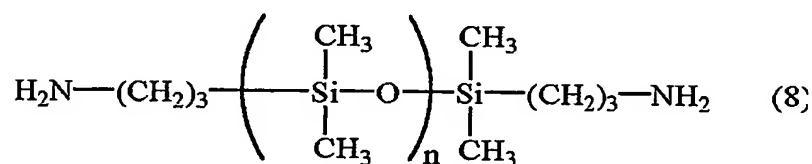
、単結合（すなわちNH₂とSiとが結合）、炭素数1～6のアルキレン基又は-R⁷-O-（ただし、R⁷は炭素数1～6のアルキレン基）、nは0～49の整数を表す）。

【0022】

一般式(7)で表されるジアミノシロキサンのうち、特に好ましいものとして、下記構造式(8)に示すものを挙げることができる。

【0023】

【化8】



（ただし、nは0～49の整数を表す）

【0024】

ジアミノシロキサンのアミン価（化合物の分子量をアミノ基の数で除した値）が200～1000程度のものが好ましい。

【0025】

下記実施例に具体的に示されるように、ジアミノシロキサンをジアミン成分の1つとして用いることにより、特に低い誘電率、すなわち、1.9～2.2程度の極めて低い誘電率を有するポリイミドを得ることができる。ポリイミドがジアミノシロキサンを含む場合、ジアミノシロキサンの全ジアミン成分中の含有量は、特に限定されないが、9～40モル%が好ましく、さらに18～30モル%が好ましい。なお、本発明のポリイミドがジアミノシロキサンを含まない場合には、誘電率は約2.4～2.7である。

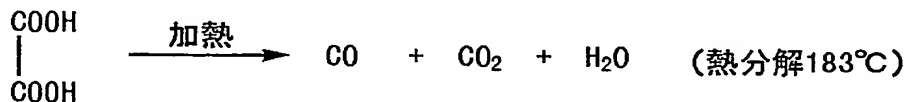
【0026】

本発明のポリイミドの製造に用いられる触媒としては、酸-塩基二成分触媒を好ましく用いることができる。酸によりイミド化反応が触媒され、塩基の存在により酸は容易に溶媒に溶ける。酸としては、200℃程度に加熱することにより容易に熱分解又は気化して飛散するものが好ましく、好ましい具体例として、シュウ酸、マロン酸、ギ酸、ピルビン酸及びクロトン酸を挙げることができる。例

例えば、シュウ酸及びマロン酸は、加熱するとそれぞれ以下のように熱分解して飛散する。200℃程度に加熱することにより容易に熱分解又は気化して飛散する酸は、成形時の過熱により飛散させて成形物から除去することができるので好ましい。これらの酸は、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

【0027】

【化9】

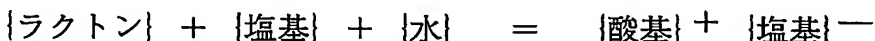


【0028】

酸-塩基二成分触媒の塩基としては、酸触媒を溶媒に溶かすことができる塩基であれば特に限定されないが、ピリジン及びメチルモルフォリンのような複素環式アミンが好ましい。塩基は、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

【0029】

また、化学反応により酸を生じる、ラクトン-塩基二成分触媒も好ましく用いることができる。ラクトンと塩基と水との次の平衡反応を利用した触媒系を用いて行なうことができる。

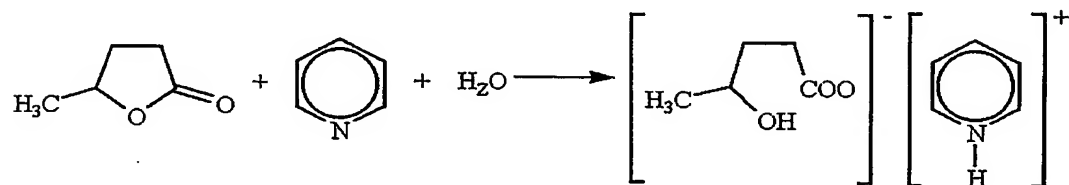


この $\{\text{酸基}\} + \{\text{塩基}\} -$ 系を触媒として、140～180℃に加熱してポリイミド溶液を得ることができる。イミド化反応により生成する水は、反応溶媒であるトルエン又はキシレンと共沸させて反応系外へ除く。反応系のイミド化が終了した時点で、 $\{\text{酸基}\} + \{\text{塩基}\} -$ はラクトンと塩基になり、触媒作用を失うと同時にトルエンと共に反応系外へ除かれる。この方法によるポリイミド溶液は、上記触媒物質が、反応後のポリイミド溶液に含まれないため高純度のポリイミド溶

液として、そのまま基材フィルム上に塗布することができる。ここで、ラクトンとしては、γ-バレロラクトンが好ましく、塩基としては、ピリジン及びメチルモルフォリンのような複素環式アミンが好ましい。なお、例として、γ-バレロラクトンとピリジンの反応を下記に示す。

【0030】

【化10】



【0031】

上記した二成分触媒の酸又はラクトンの添加量は、特に限定されないが、反応開始時における酸又はラクトンの濃度はテトラカルボン酸ジ無水物の濃度に対して5～30モル%、好ましくは5～20モル%程度であり、塩基の濃度は酸又はラクトンに対して100～200モル%程度が好ましい。

【0032】

反応に用いる溶媒は、トルエン又はキシレンを含む極性溶媒である。トルエン又はキシレンを含むことにより、イミド化により生じる水を、トルエン又はキシレンと共沸させて反応系外に除くことができる。なお、トルエンとキシレンを混合して用いることも可能である。極性溶媒は、特に限定されないが、好ましい例として、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

【0033】

上記イミド化反応に供するテトラカルボン酸ジ無水物とアミン成分（ジアミン及びテトラアミン）との混合比率（酸／アミン）は、モル比で1.05～0.95程度が好ましい。また、反応開始時における反応混合物全体中のテトラカルボン酸ジ無水物の濃度は4～16重量%程度が好ましく、酸又はラクトンの濃度は0.2～

0.6重量%程度が好ましく、塩基の濃度は0.3～0.9重量%程度が好ましく、トルエン又はキシレンの濃度は6～15重量%程度が好ましい。また、反応時間は特に限定されず、製造しようとするポリイミドの分子量等により異なるが、通常3～15時間程度である。また、反応は攪拌下に行なうことが好ましい。反応温度は、特に限定されないが、160℃～200℃が好ましい。なお、上記のように酸を触媒として用いる場合には、反応温度は、酸の熱分解温度又は気化温度よりも低くすることが好ましい。

【0034】

上記の反応により、テトラカルボン酸ジ無水物とアミン成分（ジアミン及びテトラアミン）が直接イミド化反応してポリイミドが生成される。そして、テトラアミンが架橋剤として機能することにより、架橋ポリイミドが形成される。また、この架橋により、大きな環化構造が形成されるものと考えられる。これらの架橋、大環化構造により、本発明のポリイミドは、公知の線状ポリイミドよりも低い誘電率を与える。なお、架橋、大環化構造の形成は、後述する逐次反応により合成する共重合体の製造方法の説明において説明する。

【0035】

本発明のポリイミドは、ホモポリマー（テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンがそれぞれ1種類）であってもよいし、共重合体であってもよい。特に、複数の所望のテトラカルボン酸ジ無水物及び／又は複数の所望の芳香族ジアミンを用いて、逐次反応により共重合体とすることにより、接着性や寸法安定性の付与、低誘電率化等の任意の所望の性質又は機能をポリイミドに付与することができるので好ましい。したがって、本発明の好ましい1態様では、逐次反応により共重合ポリイミドが製造される（以下、逐次反応により製造される共重合ポリイミドを便宜的に「逐次合成共重合ポリイミド」と呼ぶことがある）。

【0036】

逐次合成共重合ポリイミドを製造する場合には、先ず、上記方法により、テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物(A)及び芳香族ジアミン(B)を反応させてイミドオリゴマーを生成させる。なお、イミドオリゴマーは、上記方法において、反応時間を、通常、60～120分間程度、好ましくは60～90分間程度とする

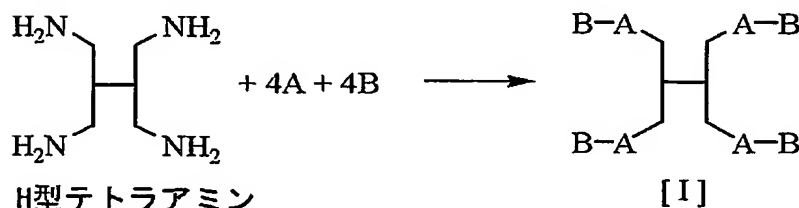
ことにより生成させることができる。次いで、テトラカルボン酸ジ無水物(A₁)及び芳香族ジアミン(B₁)を加えてさらに反応させる。このような逐次反応により、逐次合成共重合体が形成される。なお、所望により、さらに第3のテトラカルボン酸ジ無水物(A₂)及び芳香族ジアミン(B₂)を加えて反応させてもよい。さらに第4以降のテトラカルボン酸ジ無水物及び／又は芳香族ジアミンを添加することも可能である。最終的には、テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族アミンは、1:0.95~1.05のモル比で用いることが好ましい。添加順及び添加量を規制して逐次反応を行うことにより、所望の高分子量の逐次合成共重合ポリイミドを生成させることができる。

【0037】

イミドオリゴマーの形成について例を挙げて説明する。1モルのH型テトラアミンと4モルのテトラカルボン酸ジ無水物及び4モルの芳香族ジアミンとを下記反応式に示すように反応させると、イミドオリゴマー[I]が生成する。

【0038】

【化11】



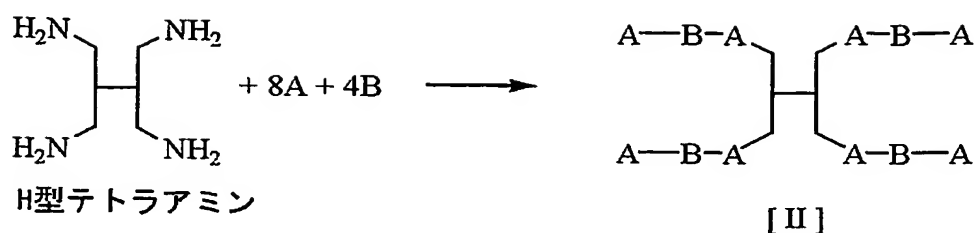
(ただし、式中、Aはテトラカルボン酸ジ無水物、Bは芳香族ジアミンを示す)

【0039】

また、H型テトラアミン1モルと8モルのテトラカルボン酸ジ無水物と4モルの芳香族ジアミンとを下記反応式に示すように反応させると、イミドオリゴマー[II]が生成する。

【0040】

【化12】



(ただし、式中、Aはテトラカルボン酸ジ無水物、Bは芳香族ジアミンを示す)

【0041】

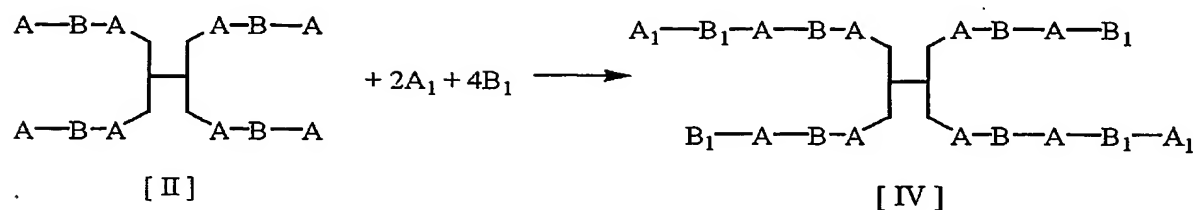
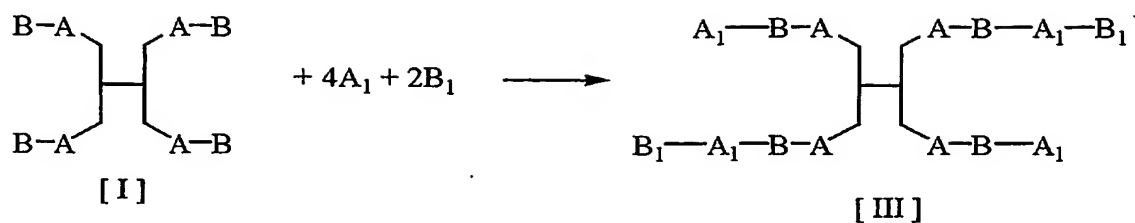
イミドオリゴマー[I]又は[II]の生成に用いられるテトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンは、何ら限定されないが、有効なテトラカルボン酸ジ無水物の好ましい例として、ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物(BPDAという)、ピロメリット酸ジ無水物(PMDAという)及びビス(ジカルボキシフェニル)エーテル(ODPAという)を挙げることができる。また、イミドオリゴマー[I]又は[II]の生成に有効な芳香族ジアミンの好ましい例として、ジアミノトルエン(DATという)、ジアミノジフェニルエーテル(DADEという)、9,9-(4-アミノフェニル)フルオレン(FDAという)及びビス(4-アミノフェノキシ)-1,3-ベンゼン(mTPEという)を挙げることができる。

【0042】

次に、生成されたイミドオリゴマー[I]又は[II]と、逐次反応によって、更に第2のテトラカルボン酸ジ無水物(A₁)と第2の芳香族ジアミン(B₁)とを反応させると、下記のように共重合中間体[III]又は[IV]が形成される。

【0043】

【化13】

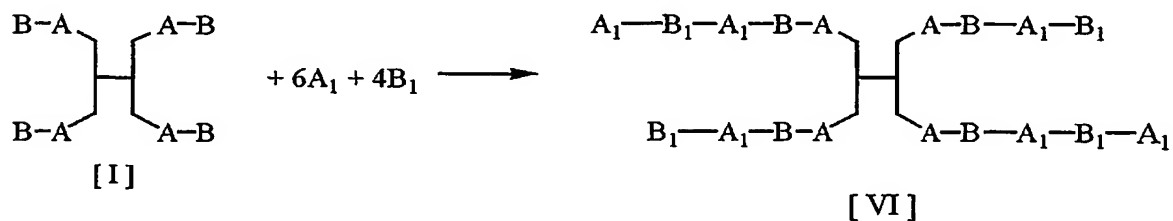
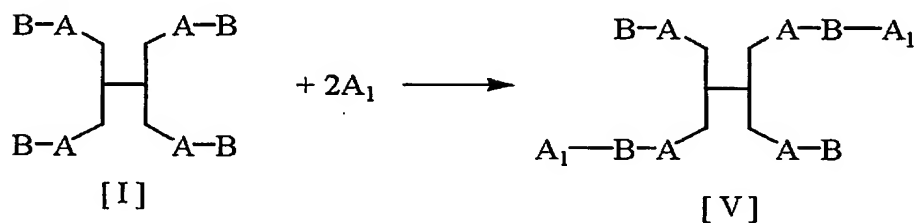


【0044】

上記は基本的な反応であるが、この変形として、例えば下記のような共重合中間体[V]又は[VI]を生成させてもよい。

【0045】

【化14】



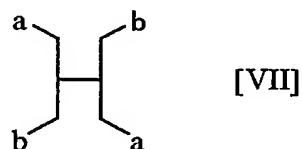
【0046】

上記のように、1モルのH型テトラアミンに対して反応させる、テトラカルボン酸ジ無水物のモル数と、芳香族ジアミンのモル数に2モルの差を設けることにより、共重合中間体の4つの末端のうち、2つをテトラカルボン酸ジ無水物残基に、2つを芳香族ジアミン残基にすることができる。共重合中間体[III]ないし[VI]

のような、4つの末端のうち、2つがテトラカルボン酸ジ無水物残基で、2つが芳香族ジアミン残基である共重合体中間体を、便宜的に下記式[VII]で表す。

【0047】

【化15】



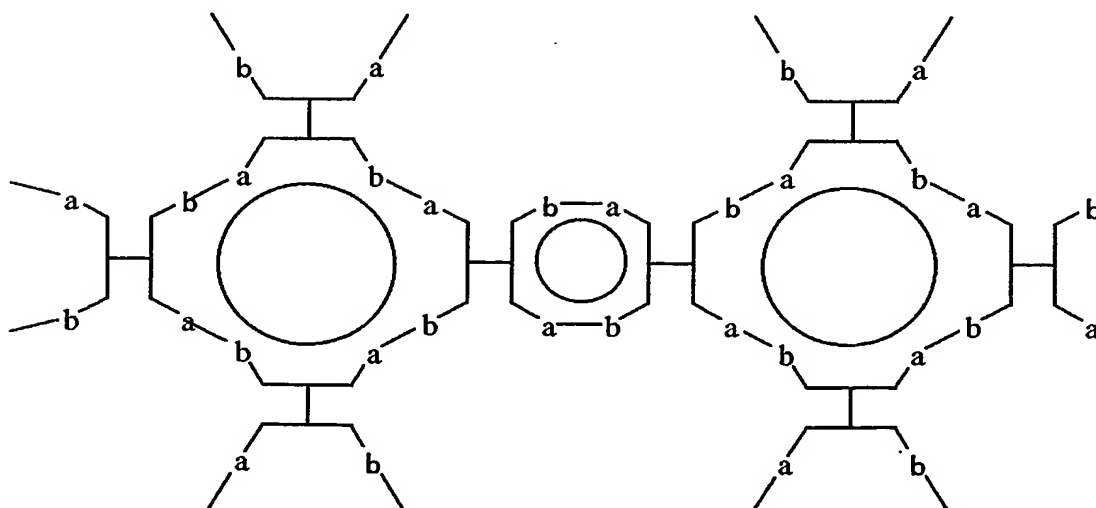
(ただし、式中、aは末端のテトラカルボン酸ジ無水物残基、bは末端の芳香族ジアミン残基を表す)

【0048】

次いで、このような共重合中間体同士が次のように反応して、架橋構造が形成され、架橋共重合ポリイミドが形成される。また、上記架橋構造の形成に伴い、下記反応式に示すように、大環化構造が形成されると考えられる。下記のような環状構造を、「大環化」構造と呼んでいるのは、ベンゼン環やピペラジン環のような、モノマー化合物自体に含まれる環状構造と区別するためである。

【0049】

【化16】



(ただし、式中の円は、形成された大環化構造の部分を強調するために記載したものであり、芳香環のような共鳴二重結合を示すものではない)

【0050】

上記イミドオリゴマーに、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを加えて逐次反応させることにより、上記した共重合中間体を経てこのような、架橋・大環化構造を形成させる反応の条件は、特に限定されないが、通常、160℃～200℃で3時間～15時間程度反応させることが好ましい。用いる触媒や反応溶媒は、上記の通りである。

【0051】

上記共重合中間体を經由して架橋・環化ポリイミドの生成は、分子量が大きくなるにつれ架橋と環化反応を併発して分子量分布が広がりを示し、 M_w/M_n の比が2を越して大きくなる。分子量分布曲線が単一の山の形から二つ以上の山を示すことがある。

【0052】

なお、架橋・大環化構造の形成を、一般式[VII]で示される共重合中間体を經由する共重合架橋ポリイミドを例に挙げて説明したが、ホモポリマーの場合や、1モルのイミドオリゴマーに添加するテトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンのモル数が上記に例示したモル数と異なっている場合であっても、上記と同様なメカニズムにより、上記した架橋、大環化構造を少なくとも部分的に含むポリイミドが生成される。

【0053】

架橋・環化ポリイミドの溶液は、反応中は均一な溶液であるが、室温にすると通常、ゲルが析出する。再び100～180℃に加熱すると低粘度の溶液となる。室温で溶液状態のポリイミドにするためには、架橋・大環化ポリイミド溶液と線状ポリイミド溶液を混合して溶解すると室温で安定なポリイミド溶液となる。また、線状ポリイミドと混合することにより、室温で安定な液状組成物とすることができることの他にも、任意の線状ポリイミドの性質を少なくとも部分的に付与することができる。なお、線状ポリイミド溶液は、テトラアミンを用いずに上記した本発明の製造方法を行うことにより製造することができ、このような線状ポリイミド溶液の製造方法自体は公知である（米国特許第5502143号）。この場合、混合溶液中の架橋ポリイミドと線状ポリイミドとの混合比率は、特に限定されず、用いる架橋ポリイミド及び線状ポリイミドの性質並びに所望する

混合物の性質に応じて任意に選択することができるが、通常、モル比で 20 : 80 ~ 80 : 20 程度である。

【0054】

架橋ポリイミドと線状ポリイミドの混合物を含む組成物の製造方法として、上記した、機械的混合、すなわち、調製した架橋ポリイミド溶液と、線状ポリイミド溶液とを機械的に混合する方法（このようにして得られた組成物を便宜的に「機械的混合ポリイミド組成物」と呼ぶことがある）に加え、(1)上記本発明の方法により製造した架橋ポリイミド組成物（上記共重合中間体の段階でもよい）に、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを加えて縮合反応を行う方法、及び(2)線状ポリイミド組成物中で、上記本発明の製造方法を行い、架橋ポリイミドを生成させる方法がある。なお、このように縮合反応を一方のポリイミド組成物中で行って製造した、架橋ポリイミドと線状ポリイミドの両者を含む組成物を便宜的に「混合反応型ポリイミド組成物」と呼ぶことがある）。なお、機械的混合ポリイミド組成物は、不均質となる恐れがあり、以下に詳述する混合反応型ポリイミド組成物がより好ましい。

【0055】

(1)の方法では、後から添加したテトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンは、互いに反応して線状ポリイミドを生じ、組成物は、架橋ポリイミドと線状ポリイミドとの混合物になる。もっとも、架橋ポリイミドと線状ポリイミドとは絡み合っていると考えられる。この場合、後から添加するテトラカルボン酸ジ無水物の量は、任意に設定できるが、架橋ポリイミドと線状ポリイミドとの混合物は重量比にして通常、20 / 80 ~ 80 / 20 程度、好ましくは 25 / 75 ~ 60 / 40 程度である。なお、反応は、上記と同様、通常、160℃ ~ 200℃で3時間 ~ 10時間程度行うことが好ましい。

【0056】

(2)の方法では、線状ポリイミド組成物中で、テトラアミンを用いる上記本発明の製造方法を行い、架橋ポリイミドを生成させる。この場合、線状ポリイミド組成物は、上記本発明の方法においてテトラアミンを用いない方法（米国特許第 5502143号）により製造することができる。線状ポリイミドの分子量は、

ポリスチレン換算の重量平均分子量として2万5千～40万が好ましく、さらに好ましくは3万～20万である。架橋ポリイミドと線状ポリイミドとは絡み合っていると考えられる。反応条件は、上記と同様、通常、160℃～200℃で3時間～10時間程度が好ましい。また、添加するテトラアミンの量は、適宜選択できるが、通常、線状ポリイミドを構成するテトラカルボン酸ジ無水物（モノマー換算）1モルに対して8/1～12/1モル程度が適当である。

【0057】

なお、架橋ポリイミドと線状ポリイミドの混合物は、テトラアミンに対して、上記した逐次合成反応よりも過剰量のテトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを反応させることによって生じる。このようなものも本発明の範囲に含まれる。すなわち、上記本発明の製造方法により得られる組成物には、架橋されなかった線状ポリイミドを含むものも包含される。もっとも、所望の特性を的確に発現させるためには、上記のような逐次合成共重合体とすることが好ましい。

【0058】

二種のポリイミドの機械的混合ポリイミド溶液と、二種のポリイミドの混合反応型ポリイミド溶液とは、化学的、物理的特性に違いがある。二種の機械的混合ポリイミド、混合反応型ポリイミドも強いフィルム特性を示す。180℃で乾燥したポリイミドは、PCT試験（120℃飽和水蒸気中48時間）では合格しない。220℃で2時間以上加熱したポリイミドフィルムは、PCT試験に合格する。

【0059】

本発明の架橋ポリイミドは、他の結晶性エンジニアリングプラスチックと混合して複合材料とすることができる。例えば、ナイロン、フッ素樹脂、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルファイド、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド等である。また、極性溶媒に可溶のポリマー・・・ナイロン、フッ素樹脂、液晶ポリマー、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリウレタンと共溶した溶液にして、エンジニアリングプラスチックの改質をすることができる。

【0060】

本発明の組成物は、室温で安定なポリイミド溶液にすることにより加工が容易となり、スピンコート、流延法によるフィルム、多層基板、積層品等を容易に製造することができる。

【0061】

上記した、本発明の架橋ポリイミド組成物に光酸発生剤を配合することにより、感光性ポリイミド組成物にすることができる。光酸発生剤は、光を照射すると酸が発生する化合物であり、この酸によりポリイミドが溶解される。したがって、ポリイミドをフィルム状にし、所望のパターン形状を有するフォトマスクを介して選択露光すると、フィルムのパターンニングを行うことができる。ポリイミド組成物に光酸発生剤を配合して感光性を付与する技術自体は既に本出願人が先に特許出願して公知となっており (W099/19771)、この技術を本発明の組成物にそのまま適用することができる。

【0062】

すなわち、光酸発生剤とは、光線又は電子線の照射を受けると酸を発生する化合物である。酸の作用により、ポリイミドは分解されてアルカリ可溶性になるので、本発明で採用される光酸発生剤は特に限定されず、光線又は電子線の照射を受けると酸を発生するいずれの化合物をも用いることができる。好ましい光酸発生剤として感光性キノンジアジド化合物及びオニウム塩を挙げることができる。

【0063】

感光性キノンジアジド化合物の好ましい例として、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホンの低分子芳香族ヒドロキシ化合物、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン並びに2-及び4-メチルフェノール、4, 4'-ヒドロキシープロパンのエステルを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0064】

オニウム塩の好ましい例として、アリールジアゾニウム塩、例えば4-(N-フェニル) アミノフェニルジアゾニウム塩、ジアリールハロニウム塩、例えばジフ

エニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、例えばビス {4— (ジフェニルスルホニオ) フェニル} スルフィド、ビスヘキサフルオロアンチモナートを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0065】

前記光酸発生剤を前記ポリイミドの重量に対し10から50重量%含むことが好ましい。

【0066】

本発明の感光性架橋ポリイミド組成物の溶液を基体上にキャストして60～90℃に加熱してフィルム状にした後、マスクを通して光照射した後、アルカリ溶液でエッチングをしてポジ型画像を形成することにより、パターン化ポリイミドフィルムを得ることができる。通常、紫外線が用いられるが、高エネルギー放射線、例えば、X線または電子ビーム或いは超高圧水銀灯の高出力発振線等を使用することもできる。照射又は露光はマスクを介して行うが、放射線ビームを感光性ポリイミド層の表面に当てることもできる。普通、放射は、250～450 nm、好ましくは300～400 nmの範囲における波長を発する紫外線ランプを用いて行われる。露光は単色、又は多色的な方法を用いても良い。市販で入手できる放射装置、例えば接触および層間露光器、走査投光型装置、またはウェハーステッパを使用することが望ましい。

【0067】

露光後、パターンはフォトレジスト層の照射域を、アルカリ水溶液性の現像液で感光性層を処理することにより、照射域の部分を取り除く事ができる。これら処理は、例えば、浸漬するか又は加圧噴霧することにより基材の露光部分を溶出させることによって可能となる。現像液として用いるアルカリとしては、特に限定されないが、アミノエタノールのようなアミノアルコール、メチルモルホリン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ジメチルアミノエタノール、水酸化テトラメチルアンモニウム等を挙げることができ、また、これらのアルカリの現像液中の濃度は、特に限定されないが、通常30～50重量%程度である。

【0068】

これらの現像時間は、露光エネルギー、現像液の強さ、現像の形式、予備乾燥温度、及び現像剤の処理温度等に依存する。一般には、浸漬現像においては、1～10分間程度であり、噴霧現像処理では10～60秒間程度である。現像は、不活性溶剤、例えばイソプロパノール、又は脱イオン水中への浸漬又はそれらの噴霧によって停止される。

【0069】

本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物を用い、0.5～200ミクロンの層の厚さを有するポリイミド被膜、及び鋭い輪郭のつけられたレリーフ構造を作ることができる。

【0070】

【実施例】

以下、いくつかの実施例をあげて本発明を詳しく説明する。なお、種々の酸ジ無水物、芳香族ジアミンの組合せによって、種々の特性のある重縮合ポリイミドがえられるから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0071】

実施例の溶液の一部をジメチルホルムアミドに希釈し、高速液体クロマトグラフィ（東ソー製品）で分子量及び分子量分布を測定した。最多分子量（M）、数平均分子量（M_n）、重量平均分子量（M_w）、Z平均分子量（M_z）を示す。ポリスチレン換算の分子量を示す。M_w/M_n、M_z/M_nで分子量の分散、架橋を示す。

【0072】

島津製作所製熱分析装置GTA-50によって熱分析を行い、5%分解温度、10%分解温度、600℃における残存量（%）を示す。

【0073】

パーキンエルマー製の赤外線分析装置スペクトラルを用いて赤外線吸収スペクトルを測定した。1785 cm⁻¹はイミド結合、1720 cm⁻¹は-CO-NH-結合、オキサゾールは1651 cm⁻¹に吸収がある。

【0074】

ポリイミドフィルムの誘電率の測定は、プレシジョンLCRメーター、428

5 A (Agilent社製品) を使用した。誘電率測定用電極の読み取りの精度をあげるために、マイクロメーターをデジタル式に変更し、フィルム厚を $1\ \mu\text{m}$ まで読み取りができるようにした。説明書に従って測定した。簡易で精度よく測定できる電極非接触法を採用した。ポリイミドフィルムの厚みは約 $50\ \mu\text{m}$ 以上とし、周波数(kHz)は75、100、200、300、500、800、1000、2000、3000、5000の各周波数で測定し、誘電率及びtangent deltaを求めた。

【0075】

実施例1

ステンレススチール製の碇型攪拌器をつけたガラス製の3つ口セパラブルフラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管をとりつけ、 500 ml/分 で窒素を流しながら、上記フラスコをシリコンオイル浴につけて、加熱、攪拌した。

【0076】

BDP 10.92 g (0.03 モル) (分子量 364.39)、ビフェニルカルボン酸ジ無水物 (BPDAという) 35.31 g (0.12 モル) (分子量 294.22)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル (0.12 モル) (分子量 200.2)、無水シュウ酸 1.35 g 、ピリジン 4.8 g 、N-メチルピロリドン (NMPという) 450 g 、トルエン 50 g を仕込んだ。窒素を流しながら、 180°C 、 180 rpm の攪拌を60分間行った後、空冷 (30 分) し、ビス-(ジカルボキシフェニル)-スルホンニ無水物 (ODPAという) 37.23 g (0.12 モル) (分子量 312.22)、4,4'-ジアミノフェノキシ-1,3-ベンゼン (mTPEという) (0.06 モル) (分子量 292.3)、NMP 531 g 、トルエン 50 g を加え、 160°C 、 180 rpm で攪拌しながら、6時間10分間加熱した。 10% 濃度のポリイミド液を加えた。一夜放置するとゲル状である。GPCによる分子量を測定 (ポリスチレン換算)。 $M=32,600$ 、 $M_n=13,600$ 、 $M_w=53,500$ 、 $M_z=127,100$ 、 $M_w/M_n=3.9$ 、 $M_z/M_n=9.3$ 。熱分解の測定で、 485°C で 5% 分解。

【0077】

実施例2

実施例 1 と同様に操作した。

BDP 7.28 g (0.02 モル)、BPDA 23.52 g (0.08 モル)、9,9'-ビス-(4-アミノフェニル)フルオレン (FDA という) 30.76 g (0.08 モル)、無水シュウ酸 0.90 g、ピリジン 3.2 g、NMP 261 g、トルエン 50 g を加え、180℃、170 rpm で 90 分間加熱、攪拌した。空冷し、ODPA 24.8 g (0.08 モル)、ビス(3,3'-ジアミノ-4,4'-ジフェニル)スルホンニ無水物 (HO-SO₂AB という) 11.22 g (0.04 モル)、NMP 261 g、トルエン 30 g を加え、180℃、165 rpm で 7 時間反応し、15 重量%濃度のポリイミド溶液を得た。一夜放置するとゲル状を示した。M=21,700、M_n=12,600、M_w=28,900、M_z=55,800、M_w/M_n=2.30。熱分解温度を測定。5%分解は388℃、10%分解は480℃、600℃における残量76%。

【0078】

実施例 3

実施例 1 と同様に操作した。

BDP 10.92 g、BPDA 35.31 g、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル (mD ADE という) (分子量 200.2) 24.0 g、無水シュウ酸 1.35 g、ピリジン 4.8 g、NMP 450 g、トルエン 50 g を加え、窒素を流しながら、180℃、180 rpm で 90 分間加熱、攪拌した。空冷し、ODPA 37.23 g、ジアミノシロキサン (上記構造式(8)、アミン価 425) 51 g、トルエン 120 g、NMP 399 g を加えた。この際、先ずジアミノシロキサンとトルエンを加え、ついで ODPA、NMP を加えた。直ちにゲルが発生した。180℃、20 rpm で 20 分間加熱、攪拌すると、均一液となった。ついで、180℃、170 rpm で 10 時間 20 分間加熱、攪拌した。23.2%濃度のポリイミド溶液を得た。室温でゲルであった。GPC 測定により、M=18,000、M_n=11,800、M_w=39,800、M_z=122,000、M_w/M_n=3.37。熱分析により、5%分解は461℃、10%分解は482℃、600℃での残量は58%。

【0079】

実施例 4

実施例 1 と同様に操作した。

BDP 10.92 g、BPDA 35.31 g、m-DADE 24.0 g、無水シュウ酸 1.35 g、ピリジン 4.8 g、NMP 450 g、トルエン 50 g を加えた。180℃、180 rpm で 60 分間加熱、攪拌して空冷した。これに、ジアミノシロキサン（上記構造式(8)、アミン価 425）51 g とトルエン 120 g を加え、ついで OPA 37.23 g と NMP 399 g を加えた。10 分後、ゲルが析出するため、180℃にして 20 分間ゆっくり攪拌すると、溶液となった。180℃、160 rpm で 10 時間 20 分間加熱、攪拌した。23.2% 濃度のポリイミド溶液をえた。室温でゲル化した。GPC 測定によると、 $M=16,500$ 、 $M_n=9,100$ 、 $M_w=17,600$ 、 $M_z=27,800$ 、 $M_w/M_n=1.94$ 。熱測定によると、5% 分解減量は 437℃、10% 分解減量は 470℃、600℃における残量は 56%。

【0080】

実施例 5

混合反応を実施した。実施例 1 と同様に操作した。

線状ポリイミド溶液の調整。

ODPA 62.044 g (0.02 モル)、ジアミノトルエン 12.22 g (0.01 モル)、バレロラクトン 2 g、ピリジン 4 g、NMP 30 g、トルエン 50 g を加えた。180℃、165 rpm で 90 分間反応した。空冷後、BPDA 29.42 g (0.01 モル)、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン 69.60 g (0.02 モル)、NMP 350 g、トルエン 50 g を加え、30 分間室温で攪拌し、ついで NMP 200 g を加え、175℃、170 rpm で 4 時間 20 分間反応した。15 重量% 濃度の線状ポリイミド溶液を得た。GPC 測定により、 $M=50,300$ 、 $M_n=26,600$ 、 $M_w=54,300$ 、 $M_z=90,900$ 、 $M_w/M_n=2.14$ 、 $M_z/M_n=3.41$ 。

【0081】

上記線状ポリイミド液 (15%) を 100 g とり、これに、BDP 1.21 g、BPDA 3.92 g、m-DADE 2.67 g、バレロラクトン 0.4 g、ピリジン 0.8

g、NMP 80 g、トルエン 30 g を加えた。攪拌して均一にした後、実施例 3 と同様の組成のポリイミドを重縮合した。

【0082】

BDP 1.21 g、BPDA 3.92 g、m-DADE 2.67 g、バレロラクトン 0.4 g、ピリジン 0.8 g、NMP 50 g、トルエン 30 g を加え、室温で攪拌した。均一液にした後、180℃、170 rpm で 90 分間加熱、攪拌した。空冷後、ジアミノシロキサン（上記構造式(8)、アミン価 425）5.7 g、トルエン 30 g を加え、ついで ODPA 4.14 g、NMP 50 g を加えた。180℃の浴に 10 分間つけて、160 rpm で攪拌すると、溶液になった。180℃、165 rpm で 4 時間 35 分間加熱、攪拌した。室温にしても溶液であった。GPC による分子量測定した。M=33,300、Mn=17,700、Mw=52,100、Mz=114,100、Mw/Mn=2.94。熱分析を行った。5%減量は 461℃、10%減量は 485℃、600℃における残存量は 72%。

【0083】

実施例 6

実施例 3 と同様の組成のポリイミドと線状ポリイミドの混合反応を行った。

BDP 3.64 g、BPDA 11.77 g、m-DADE 8.0 g、バレロラクトン 0.8 g、ピリジン 1.6 g、NMP 150 g、トルエン 30 g を加え、窒素中で 180℃、160 rpm で 60 分間反応した。室温に冷やして、ODPA 12.41 g、ジアミノシロキサン（上記構造式(8)、アミン価 425）17.0 g、トルエン 60 g、NMP 135 g を加えて、ゲルが発生した。180℃、170 rpm の攪拌で 20 分間で均一液となった。180℃、165 rpm で 6 時間 45 分間反応した。このポリイミド混合反応液は室温で液状であった。GPC により分子量を測定した。M=18,000、Mn=11,800、Mw=39,400、Mz=122,000、Mw/Mn=3.37、Mz/Mn=10.3。熱分析によると、5%減量は 461℃、10%減量は 482℃、600℃における残量は 58%であり、この液（15 重量%濃度）の 100 g をとり、この液に下記の化合物を加えて混合反応した。

【0084】

ODPA 6.02 g、ジアミノトルエン 1.22 g、バレロラクトン 0.4 g、ピリジン 0.8 g、NMP 30 g、トルエン 30 g を加えた。180℃、170 rpm で 60 分間反応した。空冷して、BPDA 2.94 g、FDA 6.96 g、NMP 35 g、トルエン 30 g を加え、180℃、165 rpm で 4 時間 25 分間反応した。この混合反応液の分子量は、 $M=71,900$ 、 $M_n=28,400$ 、 $M_w=75,800$ 、 $M_z=132,300$ 、 $M_w/M_n=2.66$ 、 $M_z/M_n=6.15$ であった。このポリイミドをフィルム化して熱分析した。5% 分解は 475℃、10% 分解は 504℃、600℃ における残量は 75% であった。

【0085】

実施例 7

実施例 5 で合成した線状ポリイミド (15 重量% 濃度) と、実施例 6 で合成したテトラアミンを含む架橋環状ポリイミド (15 重量% 濃度) とをそれぞれ 10 g ずつ混合し攪拌すると、室温で液状を示した。

【0086】

実施例 8

BDP 3.64 g、BPDA 11.77 g、m-DADE 8.0 g、無水シュウ酸 0.45 g、ピリジン 1.6 g、NMP 150 g、トルエン 30 g を加えて、窒素中で 180℃、165 rpm で 60 分間反応した。室温に冷却して、BPDA 11.77 g、ジアミノシロキサン (アミン価 425) 17.0 g、トルエン 60 g、NMP 84 g を加えて攪拌し、ゲルを溶解させた。この液を、180℃、165 rpm で 5 時間 30 分間反応した。室温に冷やすとゲル状となった。GPC 測定による分子量の測定を行った。 $M=16,500$ 、 $M_n=9,100$ 、 $M_w=17,600$ 、 $M_z=27,800$ 、 $M_w/M_n=1.94$ 、 $M_z/M_n=3.05$ 。熱分析を行った。5% 分解温度は 437℃、10% 分解温度は 470℃であり、600℃ における残量は 56% である。

【0087】

実施例 9

実施例 1～8 までのポリイミド液をガラス板上にバーコーダーでコートし、赤外線オーブン中、90℃、90 分間加熱した。ポリイミド膜をガラス板よりはぎ

とり、ステンレス棒板にフィルムをはり、キャップで固定した。これを赤外線オーブン中、180℃2時間、220℃1時間加熱した。このポリイミドフィルムは約50 μm 以上の厚みである。Agilent社製プレシジョンLCRメーター4285を用いて誘電率を測定した。1000kHzと3000kHzの誘電率と $\tan\delta$ を表1に示す。

【0088】

【表1】

実施例	膜厚 μm	誘電率		tangent delta	
		1000kHz	3000kHz	1000kHz	3000kHz
実施例1	48	2.36	2.33	0.0124	0.0128
実施例2	64	2.65	2.60	0.0209	0.0223
実施例3	54	2.10	2.06	0.0043	0.0072
実施例4	65	2.06	2.04	0.0052	0.0050
実施例5	74	1.95	1.94	0.0055	0.0065
実施例6	61	2.21	2.19	0.0106	0.0125
実施例7	58	2.45	2.43	0.0074	0.0085
実施例8	65	2.06	2.04	0.0050	0.0052

【0089】

Frequency (kHz) と誘電率及びtangent deltaの関係を、実施例1、実施例8、SiO₂、空気についてそれぞれ図1～4に示す。

【0090】

テトラアミンの合成例

A) ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-1,4-ピペラジン

3,5-ジアミノ安息香酸134g、ピペラジン34.4g、NMP51g、トルエン40gをセパラブルフラスコに入れ、実施例1と同じ装置を用いて、窒素を通じて160℃、170rpmで2時間加熱、攪拌した。一夜放置すると結晶が析出した。吸引ろ過し、エタノールで洗った。

【0091】

B) ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

3,5-ジニトロベンゾイルクロリド 10.1 g、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 4.0 g、NMP 60 g、トルエン 40 g を三口フラスコに入れ、150℃、165 rpm で3時間加熱、攪拌した。一夜放置すると結晶が析出した。ろ過し、エタノールで洗った (12.2 g)。

生成したビス[3,5-ジニトロベンゾイル]-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 11.8 g、メトキシペンタノール 70 g の液に Pd/C 0.2 g を入れ、130℃にて攪拌しながら、ヒドラジン 1 水塩 ($\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 4.5 g をゆっくり添加 (2時間) した。一夜放置すると結晶が析出した。ろ過し、エタノール洗浄した。

【0092】

C) ビス[3,5-ジアミノフェニル]-2,2'-オキサゾール-ジフェニルスルホン

3,5-ジニトロベンゾイルクロリド 50 g、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン 24.1 g、NMP 170 g、トルエン 30 g、ピリジン 10 g を三口フラスコに入れた。150℃、160 rpm で2時間30分加熱、攪拌した。反応後、メタノールと水を加え放置すると沈殿が析出した。ろ過して、エタノールで洗った (73.6 g)。

生成したビス(3,5-ジニトロフェニル)-2,2'-オキサゾール-ジフェニルスルホンを NMP にとかして Pd/C を入れ、ヒドラジン 1 水物で 130℃ で還元、ろ過して、メタノールと水を加えて沈殿を生成した。ろ過、メタノールで洗った。

【0093】

D) 2,7-ジアミノ-9,9'-ジ(4-アミノフェニル)-フルオレン

2,7-ジニトロフルオレン 37.3 g、p-トルエンスルホン酸 8.6 g、スルホラン 130 ml、トルエン 30 ml を加えて、140℃、90分加熱、攪拌した。反応液を 10% KOH 水溶液に加えると沈殿が析出した。デカントし、更に熱水で3回デカントした。メタノールを加えて沈殿をろ過し、メタノールで洗った (74 g)。

生成した 9,9'-ジ(4-アミノフェニル)-2,7-ジニトロフルオレン 15 g、NMP 50 g、トルエン 30 g を 140℃ に加熱、溶解し、Pd/C を加え攪拌しな

がら、ヒドラジン1水塩6.8 gとトルエン10 gの混合液をゆっくり滴下(2時間)ろ過し(Pd/Cを除く)、プロパノールと水を加えて沈殿を生成した。ろ過し、プロパノールで洗った(6.4 g)。

【0094】

E) ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-1,4-ジアミノベンゼン

アニリン5.5 gをNMP 150 gに溶かし、これに3,5-ジニトロベンゾイルクロリド25 gをゆっくり加えてよくかきまぜた。これにピリジン10 g、トルエン20 gの混合液をゆっくり加えた。窒素中で、150℃、180 rpmで100分間加熱、攪拌した。放置すると結晶が出始めるので、メタノール45 gを加え、よくかきまぜ一夜放置した。析出した結晶をろ過し、メタノールで洗い、33 gを得た。このジニトロ化合物をNMP中、活性炭パラジウムの存在下、ヒドラジン還元して目的物を得た。

【0095】

実施例10

ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(分子量468.46)2.34 g、BPDA5.89 g、m-DADE4 g、無水シュウ酸0.2 g、ピリジン0.8 g、NMP80 g、トルエン30 gを三口フラスコに仕込んだ。180℃、180 rpmで60分間反応して、空冷し、ODPA6.20 g、mTPE2.93 g、NMP53 g、トルエン10 gを加え、180℃、180 rpmで6時間10分間反応した。ゲル状化合物であった。GPCで分子量を測定した。 $M=11,100$ 、 $M_n=12,900$ 、 $M_w=55,100$ 、 $M_z=209,100$ 、 $M_w/M_n=4.27$ 。

【0096】

実施例11

ビス(3,5-ジアミノフェニル)-2,2'-オキサゾール-ジフェニルスルホン5.13 g、BPDA11.77 g、m-DADE8.0 g、バレロラクトン0.8 g、ピリジン1.6 g、NMP200 g、トルエン30 gを加えて、窒素中、180℃、180 rpmで60分間反応して、空冷し、ODPA12.41 g、mTPE5.85 g、NMP163 g、トルエン20 gを加えて、180℃、6時間20分間反応した。GPCの測定によって、 $M=16,200$ 、 $M_n=13,200$ 、 $M_w=44,7$

00、 $M_z = 157$, 300、 $M_w/M_n = 3.37$ 、 $M_z/M_n = 11.96$ 。

【0097】

実施例 12

ビス(3,5-ジアミノフェニル)-2,2'-オキサゾール-4,4'-ジフェニルスルホン 5.13 g、BPDA 11.77 g、m-DADE 8.0 g、バレロラクトン 0.8 g、ピリジン 1.6 g、NMP 200 g、トルエン 30 g を三口フラスコに入れて、180℃、180 rpm で90分間反応した。ついで空冷して、ODPA 12.41 g、ジアミノシロキサン（上記構造式(8)、アミン価 425）17.0 g、NMP 91 g、トルエン 50 g を加えて、180℃、180 rpm で6時間反応してゲル状化合物をえた。 $M = 12$, 000、 $M_n = 9$, 800、 $M_w = 17$, 700、 $M_z = 33$, 200、 $M_w/M_n = 1.81$ 。

【0098】

実施例 13

2,7-ジアミノ-9,9'-ビス(4-アミノフェニル)-フルオレン 2.06 g、BPDA 5.89 g、m-DADE 4.0 g、無水シュウ酸 0.2 g、ピリジン 0.8 g、NMP 80 g、トルエン 30 g を三口フラスコに入れ、180℃、180 rpm で60分間反応して、空冷し、ODPA 6.20 g、mTPE 2.93 g、NMP 40 g、トルエン 20 g を加え、180℃、180 rpm で16時間反応した。 $M = 23$, 700、 $M_n = 14$, 300、 $M_w = 28$, 900、 $M_z = 52$, 700、 $M_w/M_n = 2.03$ 。

【0099】

【発明の効果】

本発明により、耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性に優れたポリイミドの性質を維持し、さらに、誘電率が公知のポリイミドよりも低い、新規なポリイミドが初めて提供された。特にジアミノシロキサン含有ポリイミドは1.9~2.2の超低誘電率を示し、高密度、高集積化回路に特に必要とされ、層間絶縁膜、積層品、多層フレキシブル基板に有用である。また、本発明のポリイミドは、通常、室温でゲル状であるが、線状ポリイミド溶液と混合するか、線状ポリイミド溶液中で架橋反

応ポリイミドを生成すると、均一な溶液となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で製造したポリイミドフィルムの誘電率の測定波長と誘電率又はタンジェント δ の測定値の関係を示す図である。

【図 2】

実施例 8 で製造したポリイミドフィルムの誘電率の測定波長と誘電率又はタンジェント δ の測定値の関係を示す図である。

【図 3】

SiO₂の誘電率の測定波長と誘電率又はタンジェント δ の測定値の関係を示す図である。

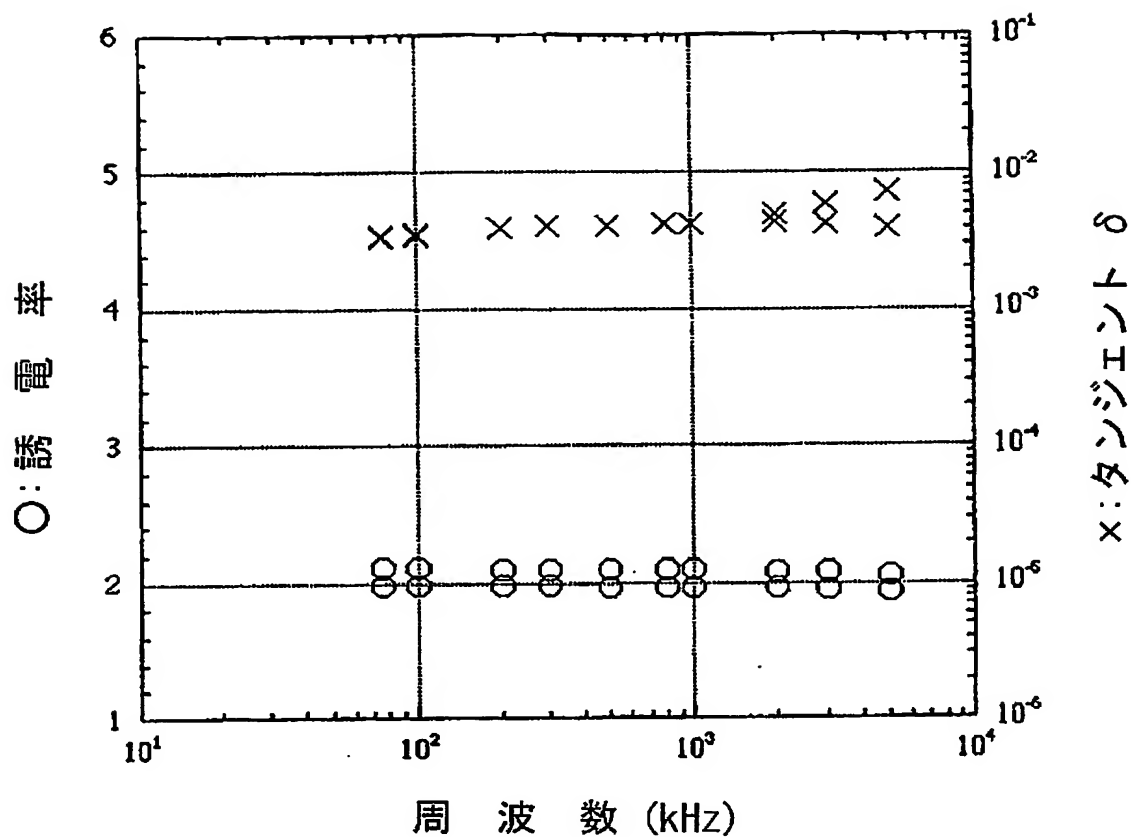
【図 4】

空気の誘電率の測定波長と誘電率又はタンジェント δ の測定値の関係を示す図である。

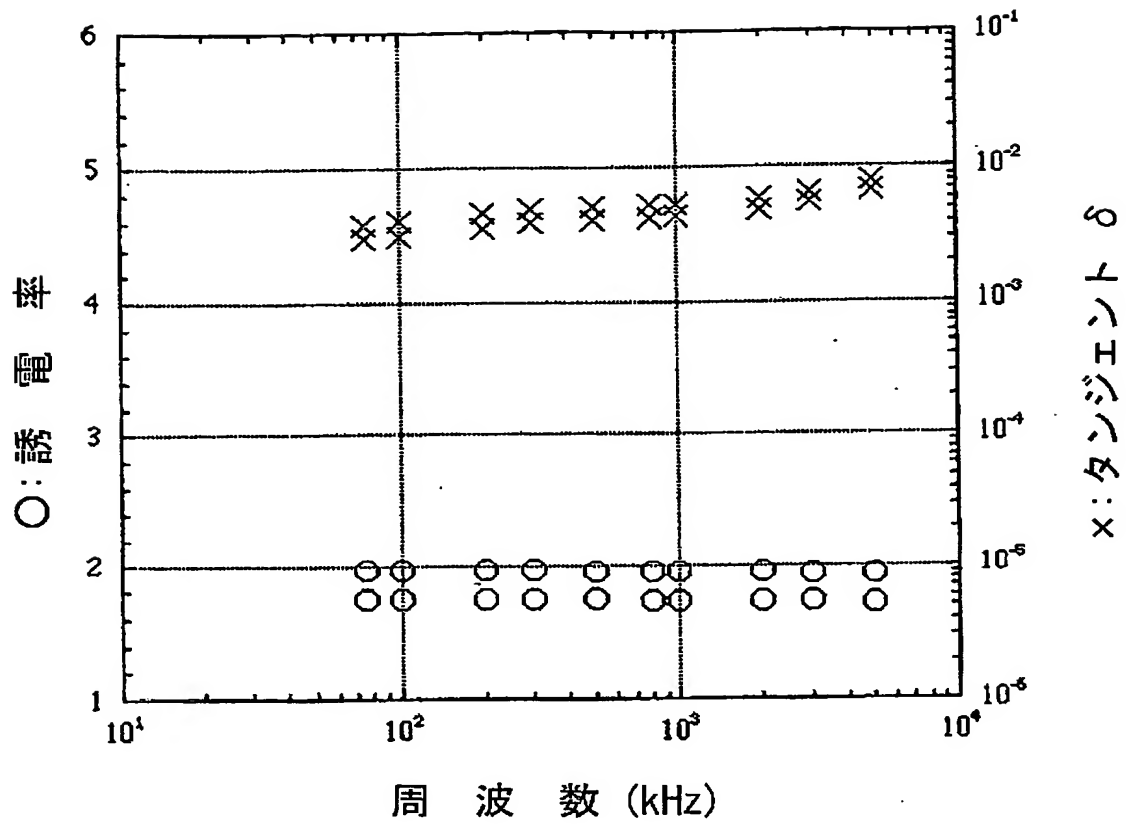
【書類名】

図面

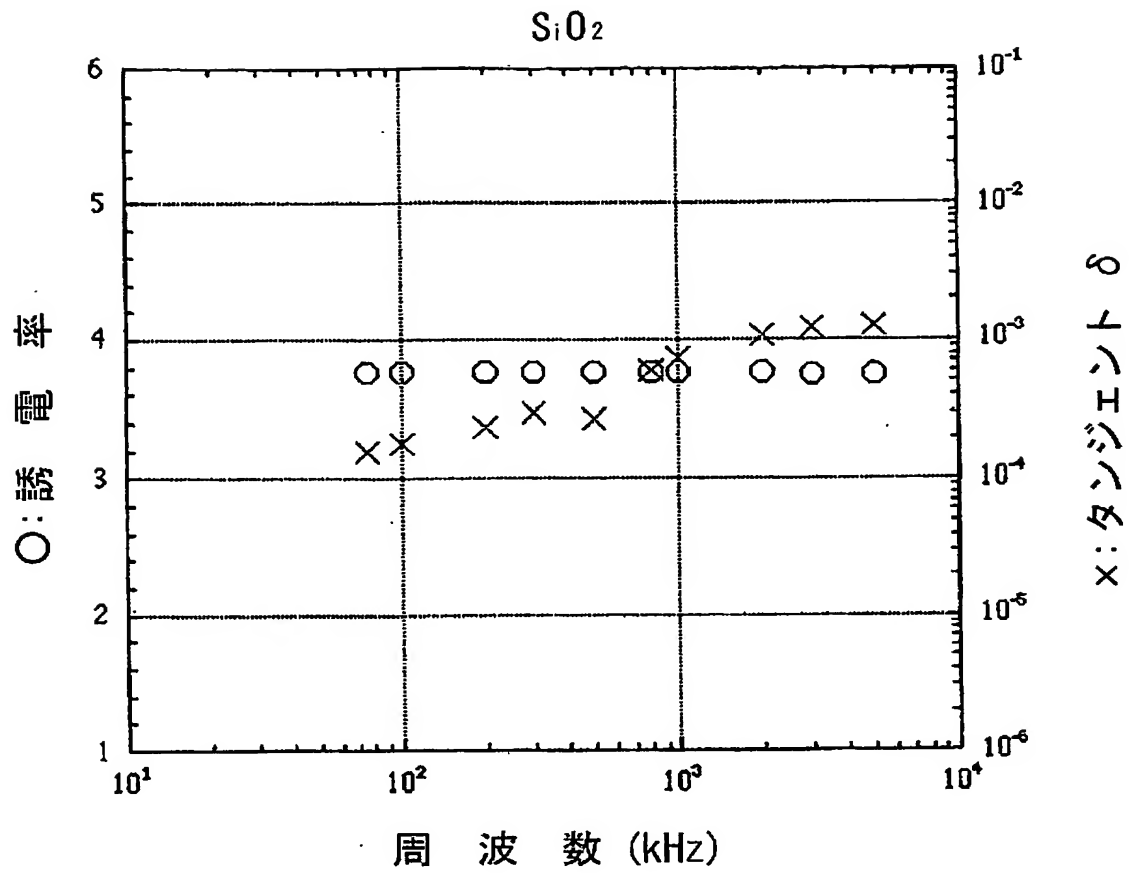
【図 1】



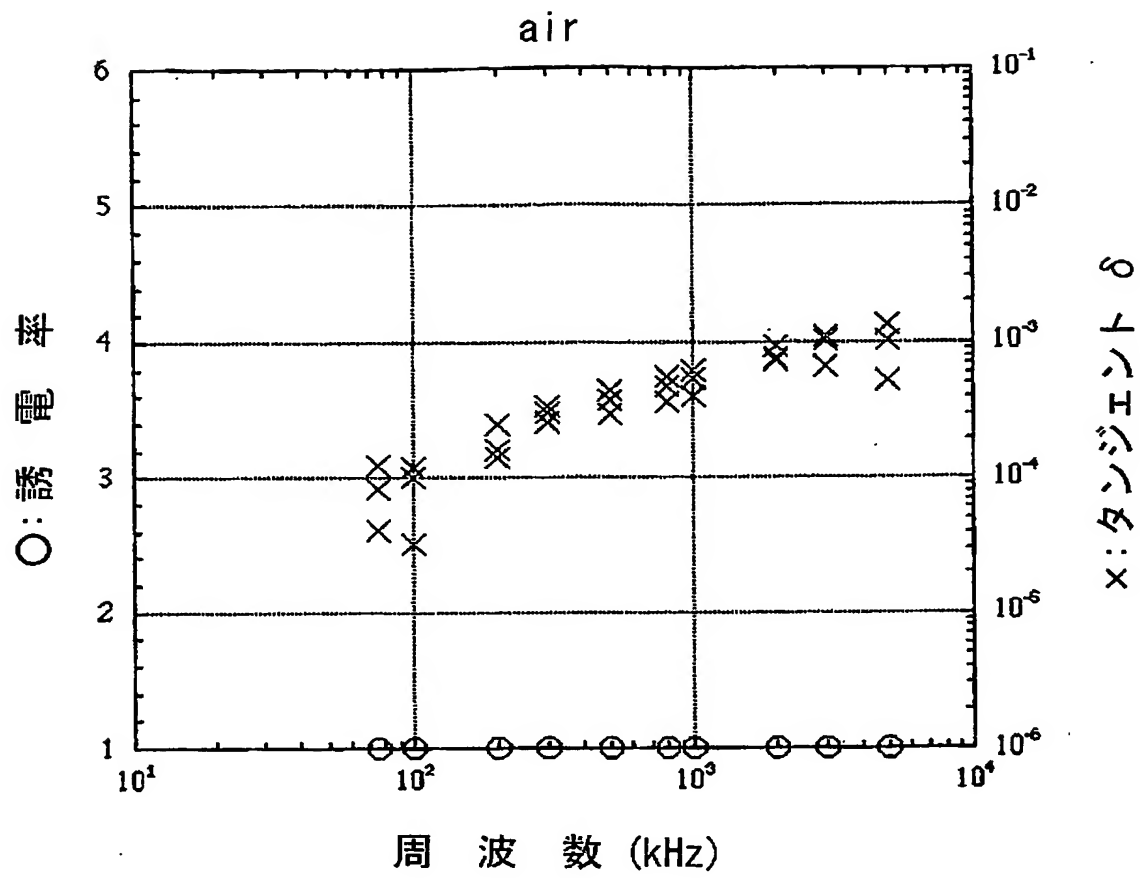
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性に優れたポリイミドの性質を維持し、さらに、誘電率が公知のポリイミドよりも低い、新規なポリイミドを提供すること。

【解決手段】 テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを、触媒の存在下、重縮合させることにより製造された、誘電率が2.7以下の架橋ポリイミドを提供した。

【効果】 耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性に優れたポリイミドの性質を維持し、さらに、誘電率が公知のポリイミドよりも低い、新規なポリイミドが初めて提供された。特にジアミノシロキサン含有ポリイミドは1.9～2.2の超低誘電率を示し、高密度、高集積化回路に特に必要とされ、層間絶縁膜、積層品、多層フレキシブル基板に有用である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 1 2 4 2 5
受付番号	5 0 3 0 0 6 3 4 9 6 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】

平成15年 4月17日

次頁無

特願 2003-112425

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[397025417]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

2000年11月30日

住所変更

神奈川県横浜市金沢区鳥浜町12-5

株式会社ピーアイ技術研究所